

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-065478

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

(51)Int.Cl.

C09K 11/00

C09K 11/62

H05B 33/14

(21)Application number : 04-052593

(71)Applicant : PLANAR SYST INC

(22)Date of filing : 11.03.1992

(72)Inventor : SUN SEY-SHING  
TUENGE RICHARD T  
KANE JAMES  
KING CHRISTOPHER N  
YOCOM P NIEL

(30)Priority

Priority number : 91 668201

Priority date : 12.03.1991

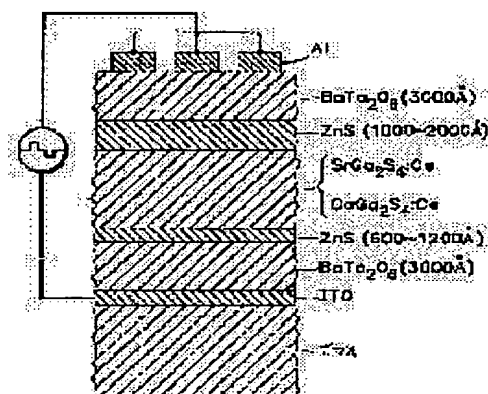
Priority country : US

## (54) AC THIN FILM ELECTROLUMINESCENCE DEVICE HAVING BLUE LIGHT EMITTING PHOSPHOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title apparatus useful for a full color thin film electroluminescence panel composed of a special structure using a stable and effective specific blue light emitting phosphor and capable of emitting a sufficient quantity of blue light.

CONSTITUTION: Front and rear electrode sets are laminated on a transparent substrate and a thin film laminate having a thiogallate phosphor layer represented by formula  $\text{Ga}_2\text{S}_4\text{RE}$  (wherein M is Ca or Sr and RE is a rare earth activator dopane, pref. Cs) incorporated therein is interposed between those electrode sets to constitute the objective device. After an indium tin oxide (ITO) electrode layer, a barium tantalate(BTO) insulating layer and a ZnS buffer layer are successively laminated on a glass substrate, a thiogallate phosphor layer of  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{Cs}$  or  $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{Cs}$  is laminated on a ZnS layer and, further, the ZnS layer and the BTO layer are successively laminated on the ZnS layer and a rear electrode layer made of aluminum is provided as the uppermost layer to provide a pref. device.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.03.2001

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-65478

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/00	F	6917-4H		
11/62	C P C	6917-4H		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-52593

(22)出願日 平成4年(1992)3月11日

(31)優先権主張番号 07/668201

(32)優先日 1991年3月12日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591024580

ブレイナー システムズ インコーポレー  
テッド

PLANAR SYSTEMS, INC  
ORPORATED

アメリカ合衆国オレゴン州 97006 ビー  
パートン ノースウエスト コンプトン  
ドライブ 1400

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 青色光発光リン光体を有する交流薄膜エレクトロルミネセンス装置

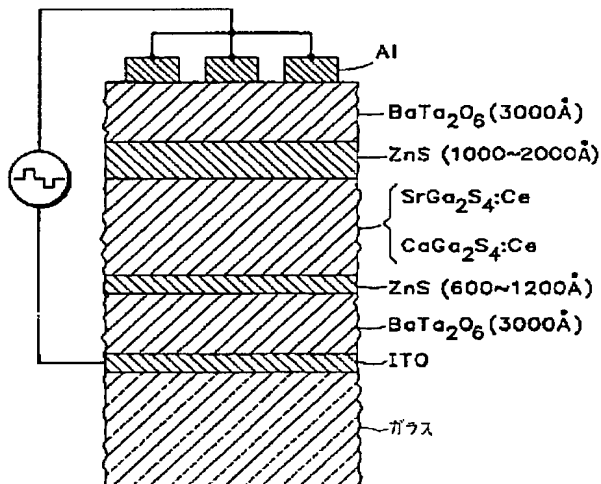
(57)【要約】

【目的】 フルカラー薄膜エレクトロルミネセンス(TFEL)パネルに用いることのできる安定であり、有効である青色光発光リン光体を提供し、これを用いて十分な量の青色光を発光することのできるフルカラーTFEL装置を得ることである。

【構成】 透明基板上に積層した前方電極組および後方電極組を備え、上記電極組が、次式

【数1】  $MGa_2S_4:RE$

(式中Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛またはバリウムから成る群から選択されており、REは希土類起働質ドーパントを示す)で表される、希土類起働質をドーパしたアルカリ土類チオガレート薄膜リン光体をはさむ1対の絶縁層を有する薄層積層体を挟み込むAC TFEL装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に積層した前方電極組および後方電極組を備え、薄膜積層体が上記前方電極組と後方電極組との間にはさま込まれ、上記薄膜積層体が、次式

【数1】  $MGa_2S_4:RE$

(式中Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛またはバリウムから成る群から選択されており、REは希土類起働質ドーパントを示す) で表されるチオガレートリン光体層をはさま込む少なくとも1対の絶縁層を有することを特徴とする交流薄膜エレクトロルミネセンス(AC TFEL) 装置。

【請求項2】 Mがストロンチウムであることを特徴とする請求項1記載のAC TFEL 装置。

【請求項3】 Mがカルシウムであることを特徴とする請求項1記載のAC TFEL 装置。

【請求項4】 Mがバリウムであることを特徴とする請求項1記載のAC TFEL 装置。

【請求項5】 Mが亜鉛であることを特徴とする請求項1記載のAC TFEL 装置。

【請求項6】 REがセリウムであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項記載のAC TFEL 装置。

【請求項7】 REがユーロビウムであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項記載のAC TFEL 装置。

【請求項8】 チオガレートリン光体層が、過剰量の硫化ガリウムを用いて製造したターゲット材料からのスパッタリングにより形成したものであることを特徴とする請求項1記載のAC TFEL 装置。

【請求項9】 硫化ガリウムの過剰量が2～5重量%の範囲内であることを特徴とする請求項8記載のAC TFEL 装置。

【請求項10】 さらに、チオガレートリン光体層をはさま込み、1対の絶縁層の間に挿入された1対の保護被膜層を有することを特徴とする請求項1記載のAC TFEL 装置。

【請求項11】 絶縁層が高い誘電定数を有し、チオガレートリン光体層が相対的に厚く、これにより装置のしきい値電圧を全く上昇させることなくより大きな輝度を提供することを特徴とする請求項10記載のAC TFEL 装置。

【請求項12】 上記保護層を、チオガレートリン光体層内へのより大きな電荷キャリア注入を提供する物質を用いて製作したことを特徴とする請求項11記載のAC TFE L 装置。

【請求項13】 さらに、粗面を有する透明な電極層の上に積層した光出力結合層を有し、内部反射を減少させたことを特徴とする請求項1記載のAC TFEL装置。

【請求項14】 セリウムドーパントの濃度が2～6%の範囲内であることを特徴とする請求項6記載のAC TFE L 装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【従来の技術】マトリックスアドレスされた薄膜エレクトロルミネセンス(TFEL)パネルの設計において、フルカラーパネルを製造することが所望の目的であった。かかる多色エレクトロルミネセンス表示装置に用いる赤色および緑色TFELリン光体の開発において顕著な進歩がなされた。しかし、所望の色度および強度を有する青色光を発光することができるリン光体を製造することは困難であり、リン光体をTFELの状態内で化学的に安定に保持することは一層困難である。有効な青色リン光体なくしては、適切な色バランスを達成して有色表示装置全体で純粋な白色を発光させることは不可能である。

【0002】かつて、バロー(Barrow)らの米国特許第4,751,427号明細書に見られるように、アルカリ土類硫化物が、TFELパネル内の青色発光体として提案された。バローらの特許は、硫化ストロンチウム(SrS)をホスト物質として用い、これに発光体として作用するフッ化セリウム( $CeF_3$ )をドーブさせて光子の給源を提供することを開示している。しかし、SrS:Ceに関する問題はこれが青緑色の色度( $x=0.20$ 、 $y=0.36$ )を有することであり、これは、この物質と共に青色フィルターを用いて適度な色度( $x$ および $y$ は共に0.2より小)を達成することが必要であることを意味する。フィルターを用いた際、輝度のレベルは本来の輝度の15%未満まで低下する。さらに、この輝度は時間の関数として極めて著しく減少する傾向にある。SrS物質は吸湿性であり、化学的に不安定であり、このためにパネルの製作が繁雑になる。他の青色発光リン光体を試験したが、この一例が硫化亜鉛/フッ化ツリウムである。この物質は極めて良好な青色の色度を有するが、この明るさは幾分低い：毎秒1000サイクルにおいて励振された際に1fLである。このリン光体においてさらに改善がなされることは見込めない。なぜならば、ZnSにおけるツリウムエレクトロルミネセンス励振はホスト物質からのエネルギー輸送によるものであり、直接の衝撃励振ではないことが見出されたためである。ホスト物質からのエネルギー輸送による励振は非効率な方法であり、このことはZnS:Tmリン光体で観察されたように発光強度が乏しいことを説明する。

【0003】過去に、ベヒト(Vecht)の「デベロップメント・イン・エレクトロルミネセンス・パネルズ(Development in Electroluminescent Panels)」(ジャーナル・オブ・クリスタル・グロース(Journal of Crystal Growth)59(1982)、P81～97)に報告されたように、チオガレートがDCEL粉末装置と共に用いられた。しかし、チオガレートは三元素成分化合物であり、リン光体薄膜の製造において適切な化学量論を保持するのが困難であるため、以前はAC TFELに用いるのに実用的であると考えられなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の基本的な目的は、TFEL装置に用いる安定であり、有効である青色光発光リン光体を提供することにある。本発明の他の目的は、フルカラーTFELパネルの製造に用いることのできる青色発光薄膜リン光体を提供することにある。本発明の尚他の目的は、フルカラー薄膜EL装置を製造するために必要な量の青色光を発光することのできる薄膜積層構造物を提供することにある。本発明のこれらのおよび他の目的は、以下の記載から明らかになるであろう。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明において、AC TFE L パネルは、少なくとも1対の絶縁層の間にはさまれたエレクトロルミネセンスリン光体層を有するエレクトロルミネセンス積層体をはさむ、直角に配置した上方および下方電極層の組を備える。エレクトロルミネセンス材料は、II族金属チオガレートと希土類ドーパントとから成る。提案する一般化学式は $MGa_2S_4:RE$ であり、式中Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムまたは亜鉛から成る群から選択されており、REは希土類起働質ドーパントを表わす。TFEL装置における青色の発光のために、セリウムが好ましい起働質ドーパントである。

【0006】TFEL青色発光装置に用いる好ましい構造体は、酸化インジウムスズ(ITO)製の透明電極層を支持するガラス基板を有する。次に、この基板を、絶縁層であるタンタル酸バリウム(BTO)で被覆する。硫化亜鉛(ZnS)の2層の間にはさまれた、セリウムをドーブさせたカルシウムまたはストロンチウムまたはバリウムチオガレートの層を有するエレクトロルミネセンス積層体は、

【0007】スパッタリング技術を使用して、チオガレートリン光体層を堆積し薄膜における適切な化学量論量を維持する。この方法は、適切な化学量論量からの逸脱がリン光体の効率の低下を発生させることが知られているため、好ましい。また、同様の理由により、スパッタリングターゲットを製造するのに用いる過剰量(3~5%)の $Ga_2S_3$ を含有するターゲットから、チオガレートをスパッターする。ZnS層の作用は、熱アニーリングの間の保護作用を提供することおよび電荷キャリア注入層として作用することである。第2のBTO層を上方のZnS層上にアニーリング処理の後に堆積させ、アルミニウム上方(後方)電極組により装置の製作が完了する。

【0008】以下、本発明を図面を参照して詳細に説明する。TFELパネルは、透明な酸化インジウムスズ(ITO)電極層を支えるガラス基板を有する。ITO電極層の上に堆積させる層は、約3000Åの厚さを有するタンタル酸バリウム(BTO)の層である。厚さが600~1200ÅのZnS層を、BTO層の上に堆積させる。次に、セリウムをドーブさせたストロンチウムまたはカルシウムチオガレートの

層を第1のZnS層の上に堆積させる。チオガレートリン光体層は、過剰量の硫化ガリウム物質を有する化合物から製造したターゲットからスパッタリングにより形成させる。過剰量のかかる物質を用いてターゲットを製造する目的は、第1に堆積の間に、次にアニーリング処理の間に発生する損失を考慮に入れることにより薄膜中の適切な化学量論を確実にするためおよび結晶成長を改善するためである。チオガレート層は、厚さが1000~2000Åであるより厚いZnS層により被覆される。厚さが3000Åである第2のBTO絶縁層を第2のZnS層の上に堆積させる。最上方の後方電極層はアルミニウム製の電極から形成される。

【0009】II族金属チオガレートは、低いEL効率のリン光体である。従って、高い誘電性の絶縁体、例えば3000ÅのBTOを用いて、電荷キャリア注入(charge injection)を増加させて、操作電圧を過度に上昇させることなくより厚いリン光体層を用いることができるようにする。さらに、絶縁材は、装置の製作の間の高温のアニーリングに耐えることができないとなければならない。アニーリング処理の間、チオガレートリン光体層は、結晶成長のために粗くなる傾向がある。リン光体層を十分に被覆するために、BTO層は2500Åより厚くして疊りきずにおける破損を回避しなければならない。BTOに加えて、他の高誘電性物質、例えばチタン酸/ジルコン酸ストロンチウム混合物およびアルミン酸/チタン酸混合物を用いて同一の結果を達成することもできる。

【0010】ZnS緩衝層は特に重要なものである。第2の(上方の)ZnS層が、アニーリングの間、チオガレートリン光体を酸化から保護する。この層の理想的な厚さはほぼ1000~2000Åの範囲内である。この層が厚すぎる場合しきい電圧が過度に上昇するが、この層が薄すぎる場合チオガレートリン光体層の保護が不十分である。下方のZnS層の理想的な厚さは600~1200Åである。この層が厚すぎる場合しきい電圧が上昇する；この層が薄すぎる場合アニーリングの後に薄膜の離層が発生しうる。ZnS層は、チオガレート薄膜の保護に加えて、電荷キャリア注入層として作用する。装置の作動中、絶縁破壊により発生した伝導電荷は、ZnS/チオガレート界面における現存の給源に加えてCeイオン励起のための電子の新しい給源となる。このことは、装置のルミネセンス効率の増加に寄与する。

【0011】ストロンチウムチオガレートおよびカルシウムチオガレートのTFEL装置のエレクトロルミネセンススペクトルを図2に示す。セリウムドーブしたチオガレートに観察された2個のピークは、4f基底状態が二重項(2f<sub>j</sub>)でありj=5/2およびj=7/2であるという事実によるものである。ストロンチウムチオガレートにおけるセリウムのピークの発光波長は440nmおよび480nmであり、これらは全て青色である。このため、セリウムをドーブしたストロンチウムチオガレートの色度は、極め

て飽和している (CIE 色度座標、 $x=0.15$ 、 $y=0.10$ )

。一方、カルシウム、チオガレートにおけるピークの発光波長は、カルシウムチオガレートホストにおける結晶場が異なるために約20nm長波長側に移動する。セリウムをドーブしたカルシウムチオガレートの発光色はストロンチウムチオガレートほど深い青色ではないが、このCIE 色度座標  $x=0.15$ 、 $y=0.19$  はなお、図3に示した色度ダイヤグラムの純粋な青色の範囲内である。人の目が、カルシウムチオガレートのより長い発光波長に対して大きく感応するため、同一の光子の数によりこの範囲においてより高い発光が生じる。従って、カルシウムチオガレートの発光効率率はストロンチウムチオガレートの発光効率の2倍である。

【0012】一般に、ストロンチウムチオガレートおよびカルシウムチオガレートにおけるセリウムのピークの発光波長は幾分安定である。これらは、ドーパント濃度または処理条件により変化しない。これはセリウムをドーブした硫化ストロンチウムと比較すべきものであり、セリウムをドーブした硫化ストロンチウムにおいては、セリウムのピークの波長はドーピング濃度および処理条件により大きく変化する。Ce濃度の輝度に対する影響を図4に示す。ストロンチウムチオガレートの明るさは、セリウム濃度に大いに依存する。受認可能な結果が、2~6%の範囲内のセリウム濃度において得られるが、4%において顕著なピークが発生する。

【0013】改善された構造を図5に示す。スパッタリング技術により、堆積した薄膜は微細な粒子構造を有し、従って平滑な表面を有する傾向があることが知られている。かかる場合において、チオガレート薄膜の内部に発生した大量の光が、内部反射のために失われる。この影響を改善するために、光出力結合層を用いて前面からの発光を増強することができる。係属中の米国特許出願通番第07/474,949号により詳細に記載されている光出力結合層は、ガラス基板上に堆積したZnSの厚い層(約7500Å)を有する。この厚さにおいて、ZnS層は一般に粗面を有し、残りの薄膜の堆積物の全ては、厚いZnS層上に堆積されるので粗面と一致する。この構造はチオガレートの青色TFEL装置の輝度の50%の程度の改善を提供する。例えば、かかる構造物はカルシウムチオガレート装置を用いた際、1000Hzにおいて25fL発生する。

【0014】チオガレート薄膜の化学量論に重要な因子を図6に示す。5%の過剰量の硫化ガリウムを用いてスパッタリングターゲットを製造した際、明るさは8fLを超過し、一方わずかに2%の過剰量の場合、約20%暗い。スパッタリングターゲットは、当業者に知られてい

る従来法により製造する。加圧して焼結した粉末を製造し、このようにして生成したターゲットを用いて基板上に薄膜をスパッターする。過剰量の硫化ガリウムを用いて改善された性能についての明確な理由は知られていない。しかし、あるタイプの電荷補償が存在すること、または過剰量の硫化ガリウムが、ターゲット製造工程の間に考えられる物質の損失を補う安全な因子を提供してチオガレート化合物の割合を適正にすることは可能である。ストロンチウムチオガレートにおいて、最良の方法が5重量%の過剰量のターゲットにより達成される一方、カルシウムチオガレートにおいては、最適の硫化ガリウムの過剰量は約3重量%である。しかし、いずれにおいても、より高い過剰の硫化ガリウム含量により、一般にアニーリング後に相分離が発生し、パネルの性能が不十分になる。

【0015】再び図4を参照して、図4はストロンチウムチオガレートパネルの性能における共起働質ドーパントの不存在による影響を示す。以前、共起働質ドーパント、例えばナトリウムはDC EL 電力装置に用いられるセリウムをドーブしたリン光体に必要であると信じられていた。しかし、グラフが示すように、ナトリウムが存在しない結果、4%のセリウムドーパントの濃度における輝度が20%増加した。青色発光AC TFEL 装置に加え、緑色発光を、EuドーパントをCeドーパントの代わりに用いることにより提供することができる。SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euを用いて製作した装置は、60Hzにおいて8fLの輝度を提供し、色度は $x=0.25$ 、 $y=0.67$ であり、これは現存のZnS:Tb緑色TFEL装置のものより良好であった。前記の記載中に用いた用語および表現は、記載の用語として用いたものであり、制限されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のチオガレートリン光体を用いたTFEL装置の部分断面図である。

【図2】本発明に用いることのできる2種のチオガレートリン光体の強度対波長の特性を示すグラフである。

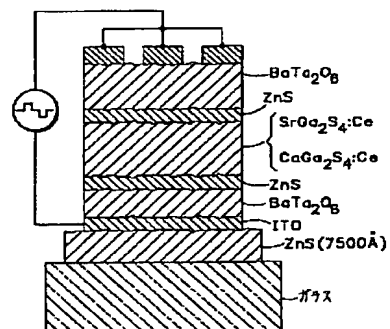
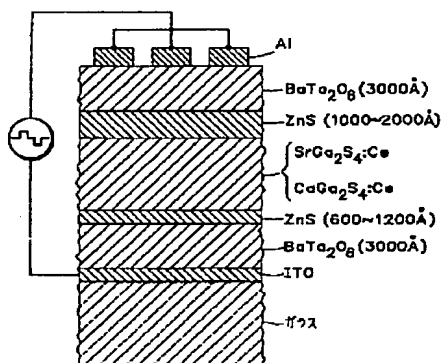
【図3】図1のTFELパネルに用いるチオガレートリン光体の色度を示すケリー(Kelly)図のグラフである。

【図4】ストロンチウムチオガレートに用いるドーパントとしてのセリウムの相対濃度の輝度に対する影響を示した図である。

【図5】本発明のTFEL装置の第2の例の部分断面図である。

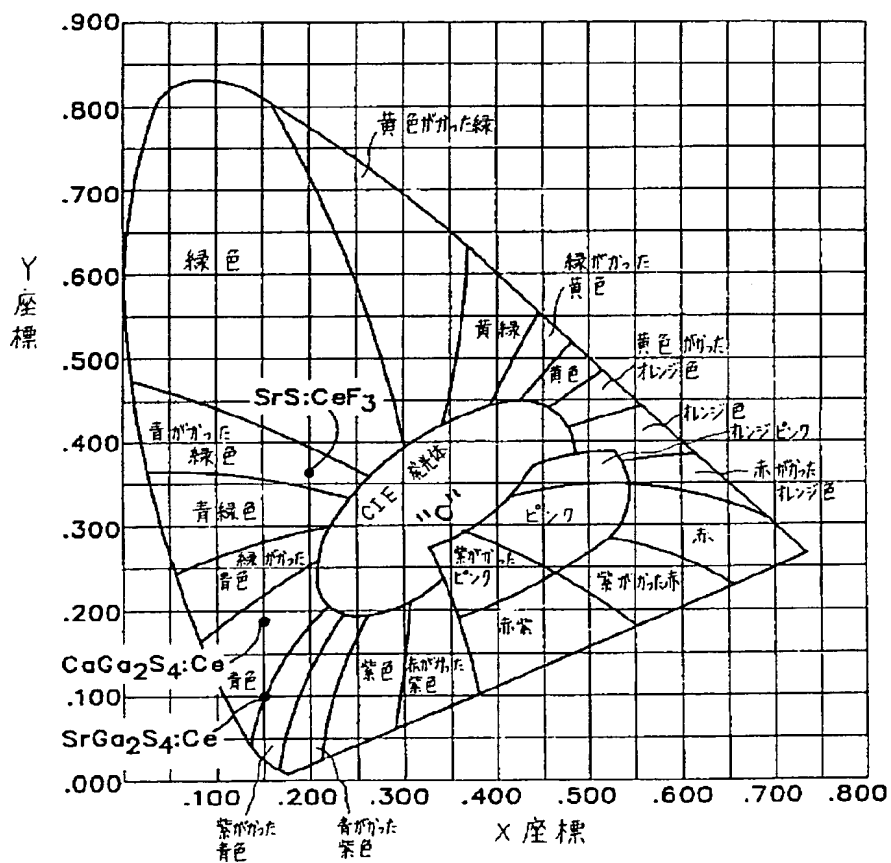
【図6】セリウムをドーブさせたストロンチウムチオガレートの輝度における過剰のチオガレート含量の影響を示したグラフである。

【図 5】

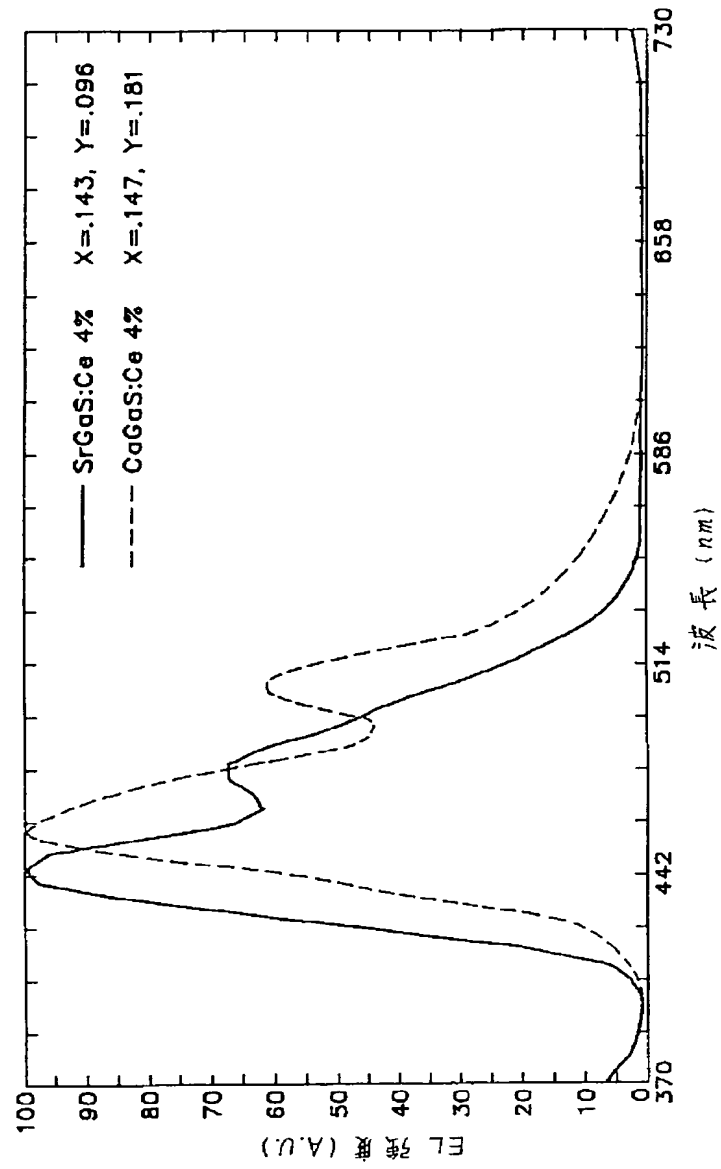


【図 3】

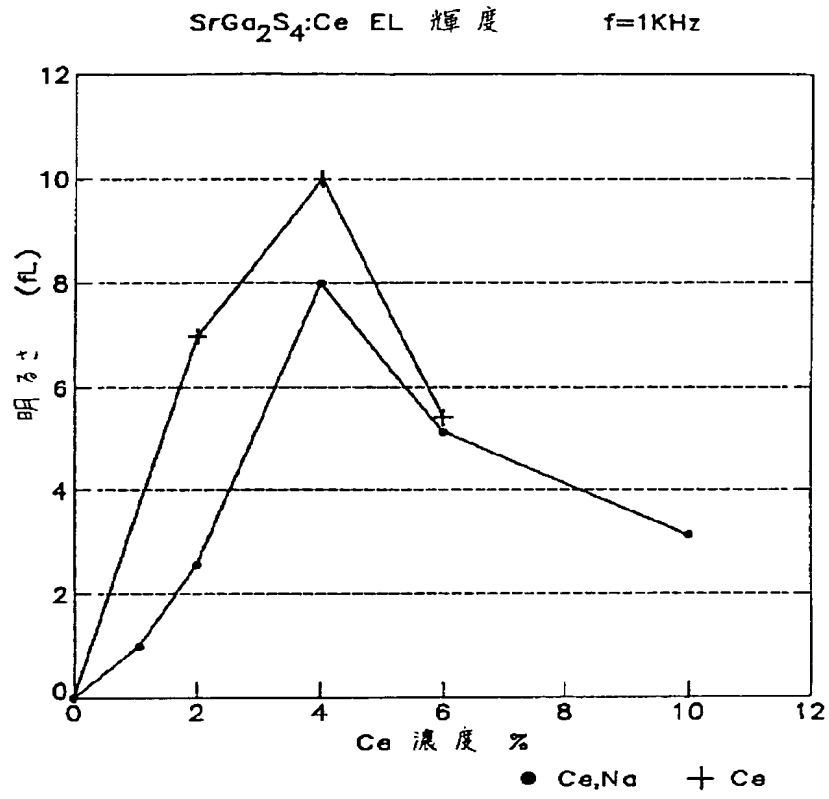
光の色の名称のケリー-☒



【図2】

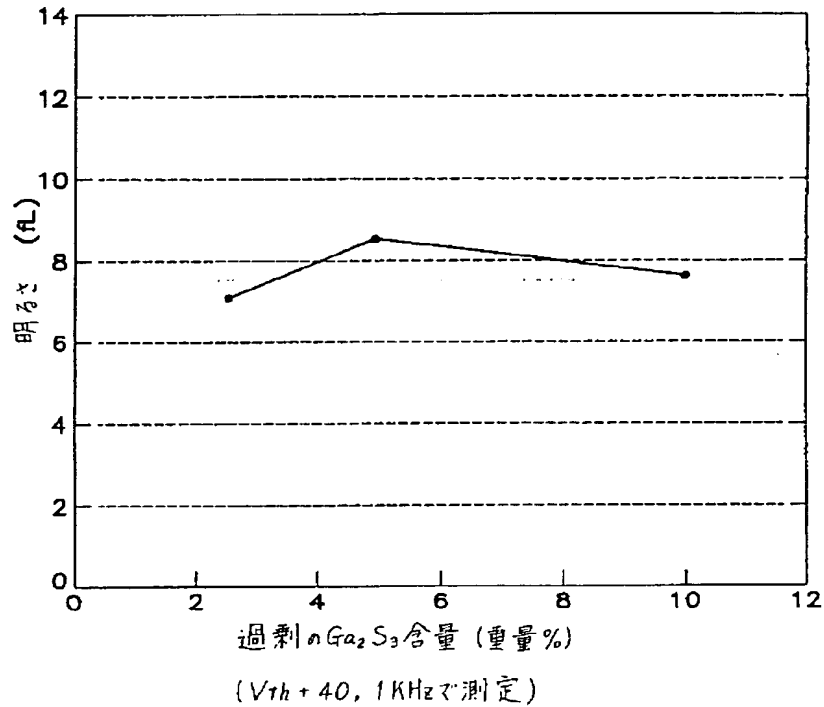


【図4】



【図6】

$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  (青色TFEL装置)の輝度における  
過剰の $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 含量の影響



フロントページの続き

(72)発明者 セイーシン スン  
アメリカ合衆国 オレゴン州 97007 ビ  
ーバートン エス ダブリュー ワンハン  
ドレッドファイフティサード アベニュー  
6667  
(72)発明者 リチャード テイー チュンジ  
アメリカ合衆国 オレゴン州 97123 ヒ  
ルスボロ ルート 2 ボックス 1018

(72)発明者 ジェームズ ケーン  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州  
08648 ローレンスビル ロイヤル オー  
ク ロード 32  
(72)発明者 クリストファー エヌ キング  
アメリカ合衆国 オレゴン州 97221 ポ  
ートランド エス ダブリュー トーマス  
5345  
(72)発明者 ビー ニール ヨコム  
アメリカ合衆国 ニュージャージー州  
08540 プリンストン シャディーブルー  
ク レイン 307

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] It has the front electrode group and back electrode group which carried out the laminating on a transparence substrate, a thin film layered product is put between the above-mentioned front electrode group and a back electrode group, and the above-mentioned thin film layered product is a degree type [several 1].  $\text{MGa}_2\text{S}_4 : \text{RE}$  (as for the inside M of a formula, it is chosen from the group which consists of magnesium, calcium, strontium, zinc, or barium, and RE shows a rare earth \*\*\*\*\* dopant) Alternating current thin film electroluminescence characterized by having at least one pair of insulating layers which insert the thio gallate phosphorescent substance layer with which it is expressed (AC TFEL) Equipment.

[Claim 2] AC TFEL according to claim 1 characterized by M being strontium Equipment.

[Claim 3] AC TFEL according to claim 1 characterized by M being calcium Equipment.

[Claim 4] AC TFEL according to claim 1 characterized by M being barium Equipment.

[Claim 5] AC TFEL according to claim 1 characterized by M being zinc Equipment.

[Claim 6] AC TFEL of claim 1-5 characterized by RE being a cerium given [ any / one ] in a term Equipment.

[Claim 7] AC TFEL of claim 1-5 characterized by RE being europium given [ any / one ] in a term Equipment.

[Claim 8] AC TFEL according to claim 1 characterized by a thio gallate phosphorescent substance layer forming by sputtering from the target ingredient manufactured using the sulfuration gallium of an excessive amount Equipment.

[Claim 9] AC TFEL according to claim 8 characterized by being within the limits whose excessive amount of a sulfuration gallium is 2 - 5 % of the weight Equipment.

[Claim 10] Furthermore, AC TFEL according to claim 1 characterized by having one pair of protective coating layers which inserted the thio gallate phosphorescent substance layer and were inserted between one pair of insulating layers Equipment.

[Claim 11] AC TFEL according to claim 10 characterized by offering bigger brightness, without an insulating layer's having a high dielectric constant, and a thio gallate phosphorescent substance layer's being relatively thick, and completely raising the threshold electrical potential difference of equipment by this Equipment.

[Claim 12] AC TFEL according to claim 11 characterized by manufacturing the above-mentioned protective layer using the matter which offers bigger charge carrier impregnation than the inside of a thio gallate phosphorescent substance layer Equipment.

[Claim 13] Furthermore, AC TFEL equipment according to claim 1 characterized by having the optical output binder course which carried out the laminating on the transparent electrode layer which has a split face, and decreasing internal reflection.

[Claim 14] AC TFEL according to claim 6 characterized by being within the limits whose concentration of a cerium dopant is 2 - 6% Equipment.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Description of the Prior Art] In the design of a thin film electroluminescence (TFEL) panel by which the matrix address was carried out, it was the desired purpose to manufacture a full color panel. The remarkable advance was made in development of the red and the green TFEL phosphorescent substance which are used for this multicolor electroluminescence display. However, it is difficult to manufacture the phosphorescent substance which can emit light in the blue glow which has a desired chromaticity and reinforcement, and it much more difficult to hold a phosphorescent substance to stability chemically within the condition of TFEL. Without an effective blue phosphorescent substance, it is impossible to attain suitable color balance and to make pure white emit light with the colored whole display.

[0002] Once, the alkaline earth sulfide was proposed as a blue emitter in the TFEL panel so that Barrault's and others (Barrow) U.S. Pat. No. 4,751,427 specification might see. A patent of Barrault and others is a strontium sulfide (SrS). It is indicating using as a host substance, making the cerous fluoride (CeF<sub>3</sub>) which acts on this as an emitter dope, and offering the source of supply of a photon. However, SrS : For the problem about Ce, this is the chromaticity ( $x = 0.20$ ,  $y = 0.36$ ) of a bluish green color. It is having, a blue filter is used for this with this matter, and it is a moderate chromaticity (both  $x$  and  $y$  are smallness from 0.2). It means that to attain is required. When a filter is used, the level of brightness falls to less than 15% of original brightness. Furthermore, this brightness is in the inclination which decreases very remarkably as a function of time amount. SrS The matter is hygroscopicity, and is chemically unstable, for this reason manufacture of a panel becomes complicated. Although other blue luminescence phosphorescent substances were examined, this example is zinc sulfide / thulium fluoride. although this matter has a very good blue chromaticity -- : with this a little low brightness -- it is 1fL when excited in per second 1000 cycle. It cannot be counted upon an improvement being further made in this phosphorescent substance. Because, ZnS The thulium electroluminescence excitation which can be set is not based on energy transport from a host substance, and it is because it was found out that it is not direct shock excitation. The excitation by the energy transport from a host substance is an inefficient approach, and this explains that luminescence reinforcement is scarce as observed with the ZnS:Tm phosphorescent substance.

[0003] To the past, it is BEHITO (Vecht). As reported to "DEBEROPPUMENTO Inn electroluminescence PANERUZU (Development in Electroluminescent Panels)" (journal OBU Crystal Glaus (Journal of Crystal Growth) 59 (1982) and P81 -97), thio gallate was used with DCEL powder equipment. However, since it is difficult to be 3 element component compounds and to hold a suitable stoichiometry in manufacture of a phosphorescent substance thin film, thio gallate is AC TFEL before. Although used, it was not thought that it was practical.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The fundamental purpose of this invention is to offer the stable and effective blue glow luminescence phosphorescent substance used for TFEL equipment. Other purposes of this invention are to offer the blue luminescence thin film phosphorescent substance which can be used for manufacture of a full color TFEL panel. The purpose of still others of this invention is to offer the thin film laminating structure which can emit light in the blue glow of a complement, in order to manufacture full color thin film EL equipment. These and other purposes of this invention will become clear from the following publications.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It sets to this invention and is AC TFEL. A panel is equipped with the group of the upper part which sandwiches the electroluminescence layered product which has the electroluminescence phosphorescent substance layer pinched between at least one pair of insulating layers and which has been arranged at

the right angle, and a lower part electrode layer. An electroluminescence ingredient consists of II group metal thio gallate and a rare earth dopant. The general chemistry type to propose is  $\text{MGa}_2\text{S}_4\text{:RE}$ , as for the inside M of a formula, it is chosen from the group which consists of magnesium, calcium, strontium, barium, or zinc, and RE expresses a rare earth \*\*\*\*\* dopant. Because of blue luminescence in TFEL equipment, a cerium is a desirable \*\*\*\*\* dopant.

[0006] The desirable structure used for TFEL blue luminescence equipment is indium tin oxide (ITO). It has the glass substrate which supports the transparent electrode layer of make. Next, tantalic acid barium which is an insulating layer about this substrate (BTO) It covers. Zinc sulfide (ZnS) The electroluminescence layered product which has the layer of the calcium which made the cerium dope, strontium, or barium thio gallate inserted between two-layer is arranged on a tantalic acid barium layer.

[0007] A sputtering technique is used, a thio gallate phosphorescent substance layer is deposited and the suitable amount of stoichiometries in a thin film is maintained. Since it is known that deviation from the suitable amount of stoichiometries will generate decline in the effectiveness of a phosphorescent substance, this approach is desirable. Moreover,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  of an excessive amount (3 - 5%) used for manufacturing a sputtering target for the same reason The spatter of the thio gallate is carried out from the target to contain. ZnS An operation of a layer is acting as offering the protective action between heat annealing, and a charge carrier impregnation layer. The 2nd BTO It is upper ZnS about a layer. It is made to deposit after annealing processing on a layer, and manufacture of equipment is completed by the aluminum upper part (back) electrode group.

[0008] Hereafter, this invention is explained to a detail with reference to a drawing. The TFEL panel is transparent indium tin oxide (ITO). It has a glass substrate supporting an electrode layer. ITO The layer made to deposit on an electrode layer is tantalic acid barium (BTO) which has the thickness of about 3000Å. It is a layer. ZnS whose thickness is 600-1200Å About a layer, it is BTO. It is made to deposit on a layer. Next, it is the 1st ZnS about the layer of the strontium which made the cerium dope, or calcium thio gallate. It is made to deposit on a layer. A thio gallate phosphorescent substance layer is made to form by sputtering from the target manufactured from the compound which has the sulfuration gallium matter of an excessive amount. The purpose which manufactures a target using the matter which an excessive amount requires is for improving crystal growth in order to ensure the suitable stoichiometry in a thin layer by taking into consideration the loss generated between the annealing processings to a degree between deposition in the 1st. A thio gallate layer is thick ZnS rather than thickness is 1000-2000Å. It is covered with a layer. It is the 2nd ZnS about the 2nd BTO insulating layer whose thickness is 3000Å. It is made to deposit on a layer. The back electrode layer of the maximum upper part is formed from the electrode made from aluminum.

[0009] II group metal thio gallate is the phosphorescent substance of low EL effectiveness. (Therefore, a dielectric high insulator, for example, 3000Å BTO, Charge carrier impregnation (charge injection) is made to increase, and it enables it to use, and to use a thicker phosphorescent substance layer, without raising an actuation electrical potential difference too much.) Furthermore, an insulating material must be able to be equal to hot annealing between manufactures of equipment. A thio gallate phosphorescent substance layer tends to become coarse because of crystal growth during annealing processing. It is BTO in order to fully cover a phosphorescent substance layer. A layer is made thicker than 2500Å, blooms cloudy, and must avoid the breakage in a flaw. BTO In addition, the same result can also be attained using other high dielectric matter, for example, a titanitic acid / zirconic acid strontium mixture, and an ulmin acid / titanitic-acid mixture.

[0010] ZnS A buffer coat is especially important. The 2nd ZnS (upper part) A layer protects a thio gallate phosphorescent substance from oxidation between annealing. The ideal thickness of this layer is within the limits of about 1000-2000Å. When this layer is too thick, threshold voltage goes up too much, but when this layer is too thin, protection of a thio gallate phosphorescent substance layer is inadequate. Downward ZnS The ideal thickness of a layer is 600-1200Å. ; to which threshold voltage goes up when this layer is too thick -- when this layer is too thin, delaminate of a thin film may occur after annealing. ZnS In addition to protection of a thio gallate thin film, a layer acts as a charge carrier impregnation layer. In addition to the source of supply of existing in ZnS / thio gallate interface, the conduction charge generated by dielectric breakdown serves as a new source of supply of the electron for Ce ion excitation during actuation of equipment. This contributes to the increment in the luminescence effectiveness of equipment.

[0011] The electroluminescence spectrum of the TFEL equipment of strontium thio gallate and calcium thio gallate is shown in drawing 2 . Two peaks observed by the thio gallate which carried out the cerium dope are based on the fact that 4f ground state is a doublet (being  $2f_j j = 5/2$  and  $j = 7/2$ ). the luminescence wavelength of the peak of the cerium in strontium thio gallate -- 440nm And 480nm it is -- these are all blue. For this reason, the chromaticity of the strontium thio gallate which doped the cerium is saturated extremely (CIE a chromaticity coordinate,  $x = 0.15$ ,  $y = 0.10$ ). On the other hand, since the crystal fields in a calcium thio gallate host differ, the luminescence wavelength of the peak in calcium and thio gallate moves to about 20nm long wavelength side. the luminescent color of the calcium thio gallate

which doped the cerium is as deep as strontium thio gallate -- although it is not blue -- this CIE In addition, a chromaticity coordinate  $x=0.15$  and  $y=0.19$  are within the limits of the pure blue of a chromaticity diagram shown in drawing 3 . In order that people's eyes may respond greatly to the longer luminescence wavelength of calcium thio gallate, in this range, higher luminescence arises with the number of the same photons. Therefore, the luminous efficiency of calcium thio gallate is twice the luminous efficiency of strontium thio gallate.

[0012] Generally, the luminescence wavelength of the peak of the cerium in strontium thio gallate and calcium thio gallate is stable a little. These do not change with dopant concentration or processing conditions. This should compare with the strontium sulfide which doped the cerium, and the wavelength of the peak of a cerium changes with doping concentration and processing conditions a lot in the strontium sulfide which doped the cerium. The effect to the brightness of Ce concentration is shown in drawing 4 . It depends for the brightness of strontium thio gallate on cerium concentration heavily. Although the result in which \*\*\*\* is possible is obtained in the cerium concentration of 2 - 6% of within the limits, a remarkable peak occurs in 4%.

[0013] The improved structure is shown in drawing 5 . It is known that there is an inclination for the deposited thin film to have a detailed particulate structure, therefore to have a smooth front face with a sputtering technique. A lot of light which was generated inside the thio gallate thin film in this case is lost for internal reflection. In order to improve this effect, an optical output binder course can be used and luminescence from a front face can be reinforced. The optical output binder course indicated by the United States patent application serial number 07th under connection / No. 474,949 at the detail is ZnS deposited on the glass substrate. Thick layer (about 7500Å) It has. It sets in this thickness and is ZnS. Generally a layer has a split face and all the deposits of the remaining thin films are thick ZnS. Since it deposits on a layer, it is in agreement with a split face. This structure offers an improvement of 50% of extent of the brightness of the blue TFEL equipment of thio gallate. For example, when this structure uses calcium thio gallate equipment, it carries out 25fL generating in 1000Hz.

[0014] A factor important for the stoichiometry of a thio gallate thin film is shown in drawing 6 . When a sputtering target is manufactured using the sulfuration gallium of 5% of excessive amount, brightness exceeds 8fL(s) and, on the other hand, in the case of only 2% of excessive amount, is dark about 20%. A sputtering target is manufactured with the conventional method known by this contractor. The powder pressurized and sintered is manufactured and the spatter of the thin film is carried out on a substrate using the target which carried out in this way and was generated. The clear reason about the engine performance improved using the sulfuration gallium of an excessive amount is not known. However, it is able for a certain type of charge compensation existing or the sulfuration gallium of an excessive amount to offer the safe factor with which loss of the matter considered between target production processes is compensated, and to make the rate of a thio gallate compound proper. In strontium thio gallate, while the best approach is attained by the target of 5% of the weight of an excessive amount, in calcium thio gallate, the excessive amount of the optimal sulfuration gallium is about 3 % of the weight. However, also in any, with a superfluous higher sulfuration gallium content, generally phase segregation occurs after annealing and the engine performance of a panel becomes inadequate.

[0015] With reference to drawing 4 , drawing 4 shows the effect by un-existing [ of the coincidence \*\*\*\* dopant in the engine performance of a strontium thio gallate panel ] again. Before, a coincidence \*\*\*\* dopant, for example, sodium, is DC EL. It was believed that it was required for the phosphorescent substance which doped the cerium used for a power unit. However, as a graph shows, as a result of sodium's not existing, the brightness in the concentration of 4% of cerium dopant increased 20%. Blue luminescence AC TFEL In addition to equipment, green luminescence can be offered by using Eu dopant instead of Ce dopant. SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: The equipment manufactured using Eu offered the brightness of 8fL(s) in 60Hz, chromaticities were  $x=0.25$  and  $y=0.67$ , and this was better than the thing of existing ZnS:Tb green TFEL equipment. The vocabulary and expression which were used during the aforementioned publication are used as vocabulary of a publication, and it is not restricted.

---

[Translation done.]

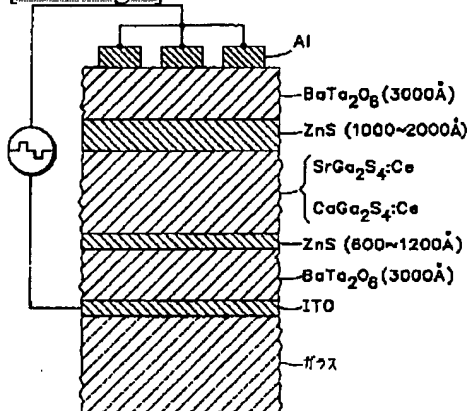
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 3]

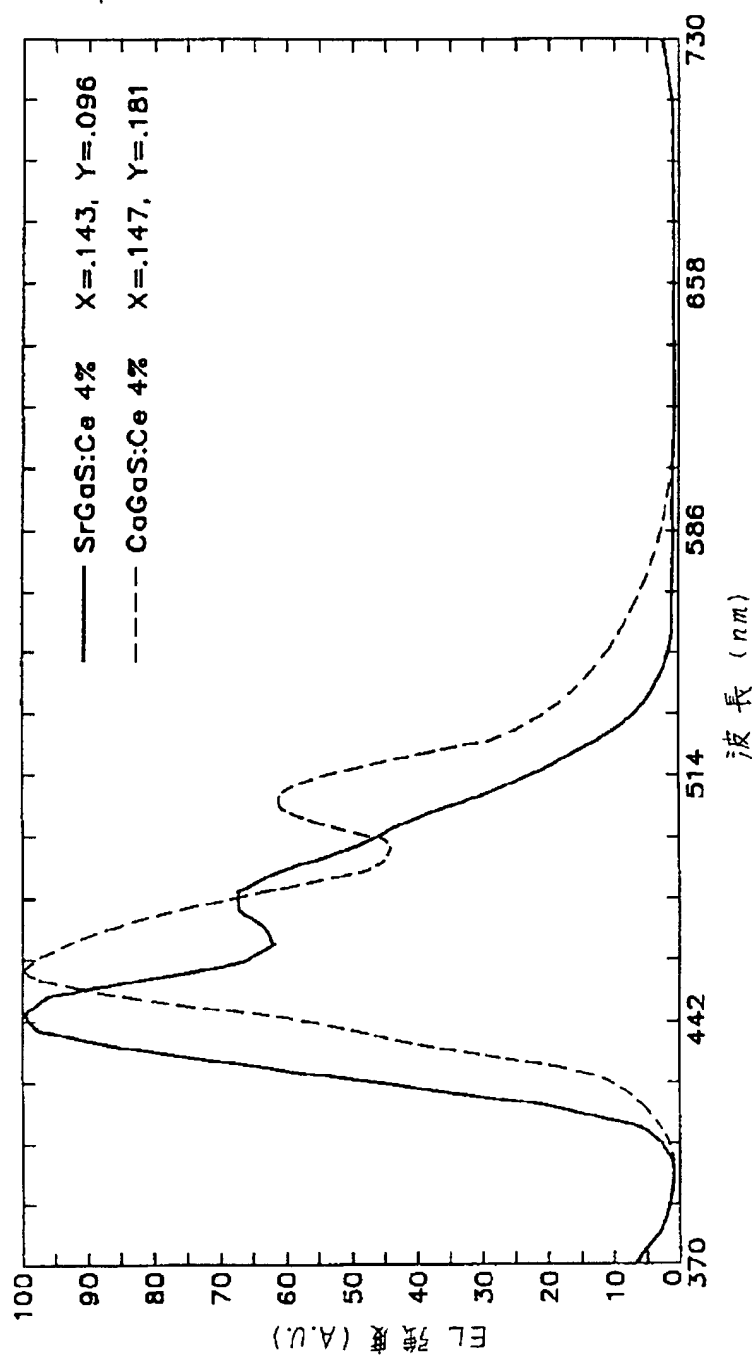
•



1

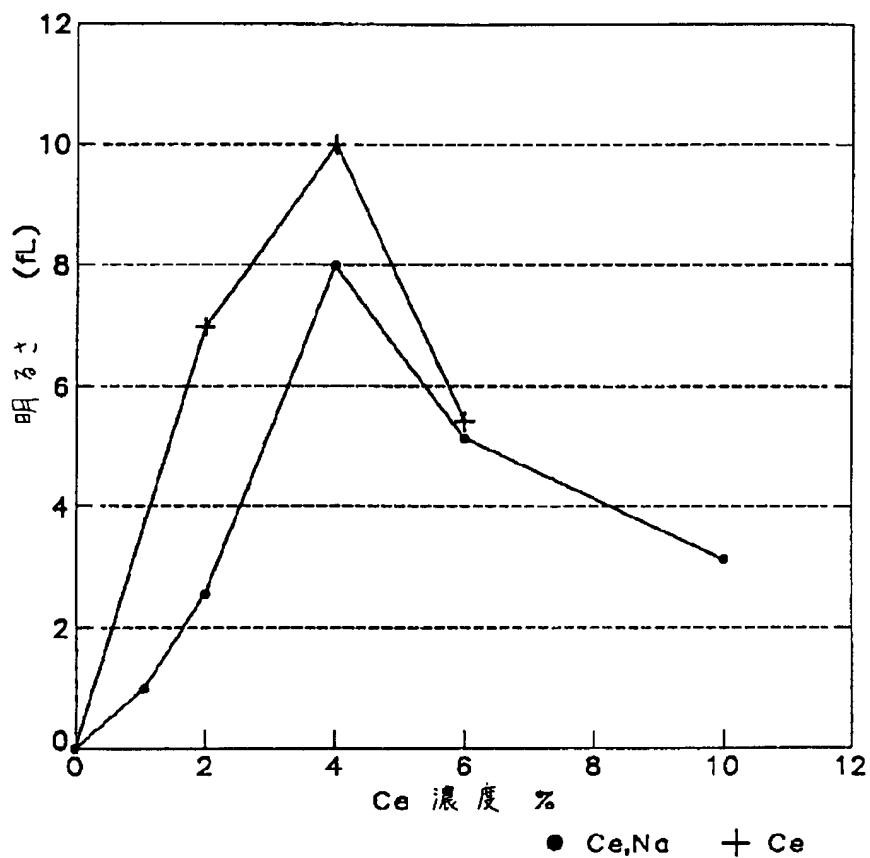


1



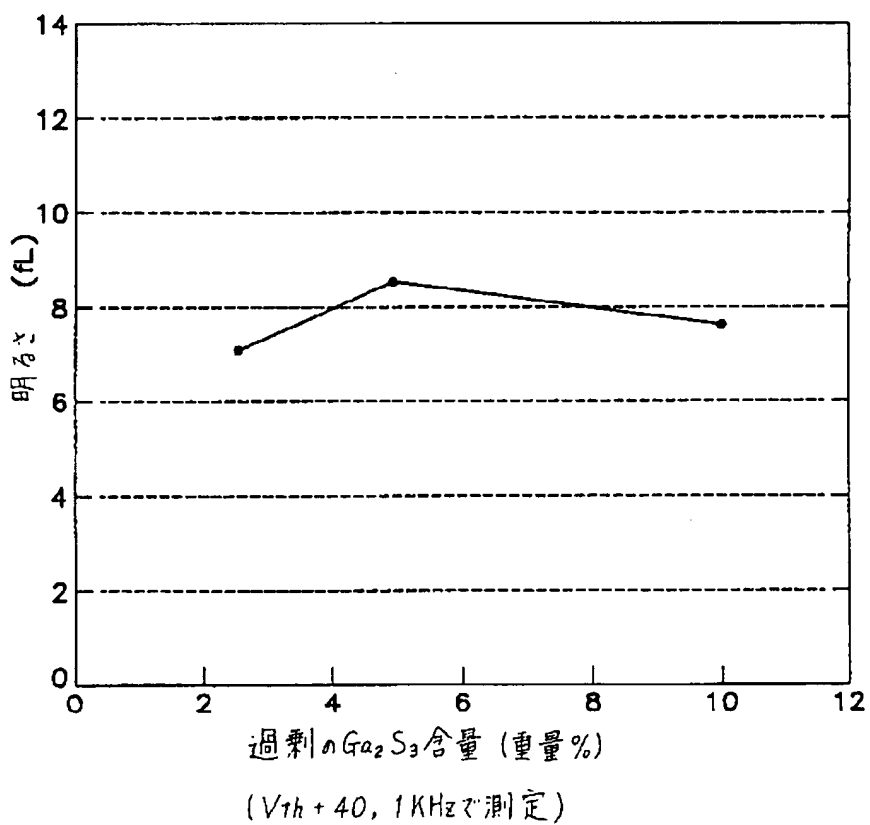
[Drawing 4]

$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  EL 輝度  $f=1\text{KHz}$



[Drawing 6]

$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  (青色TFEL装置)の輝度における  
過剰の $\text{Ga}_2\text{S}_3$ 含量の影響



---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CORRECTION OR AMENDMENT**

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law  
 [Section partition] The 3rd partition of the 3rd section  
 [Publication date] November 26, Heisei 11 (1999)

[Publication No.] Publication number 5-65478  
 [Date of Publication] March 19, Heisei 5 (1993)  
 [Annual volume number] Open patent official report 5-655  
 [Application number] Japanese Patent Application No. 4-52593  
 [International Patent Classification (6th Edition)]

C09K 11/00  
 11/62 CPC  
 H05B 33/14

[FI]

C09K 11/00 F  
 11/62 CPC  
 H05B 33/14

[Procedure revision]  
 [Filing Date] February 16, Heisei 11  
 [Procedure amendment 1]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0011  
 [Method of Amendment] Modification  
 [Proposed Amendment]

[0011] The electroluminescence spectrum of the TFEL equipment of strontium thio gallate and calcium thio gallate is shown in drawing 2. Two peaks observed by the thio gallate which carried out the cerium dope are based on the fact that 4f ground state is a doublet (being  $2f_j$   $j = 5/2$  and  $j = 7/2$ ). the luminescence wavelength of the peak of the cerium in strontium thio gallate -- 440nm And 480nm it is -- these are all blue. For this reason, the chromaticity of the strontium thio gallate which doped the cerium is saturated extremely (CIE a chromaticity coordinate,  $x = 0.15$ ,  $y = 0.10$ ). On the other hand, since the crystal fields in a calcium thio gallate host differ, the luminescence wavelength of the peak in calcium thio gallate moves to about 20nm long wavelength side. the luminescent color of the calcium thio gallate which doped the cerium is as deep as strontium thio gallate -- although it is not blue -- this CIE In addition, a chromaticity coordinate  $x = 0.15$  and  $y = 0.19$  are within the limits of the pure blue of a chromaticity diagram shown in drawing 3. In order that people's eyes may respond greatly to the longer luminescence wavelength of calcium thio gallate, in this range, higher luminescence arises with the number of the same photons. Therefore, the luminous efficiency of calcium thio gallate is twice the luminous efficiency of strontium thio gallate.

[Procedure amendment 2]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0013  
 [Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0013] The improved structure is shown in drawing 5. It is known that the thin film deposited with the sputtering technique has the inclination to have a detailed particulate structure, therefore to have a smooth front face. A lot of light which was generated inside the thio gallate thin film in this case is lost for internal reflection. In order to improve this effect, an optical output binder course can be used and luminescence from a front face can be reinforced. The optical output binder course indicated by the United States patent application serial number 07th under connection / No. 474,949 at the detail is ZnS deposited on the glass substrate. Thick layer (about 7500Å) It has. It sets in this thickness and is ZnS. Generally a layer has a split face and all the deposits of the remaining thin films are thick ZnS. Since it deposits on a layer, it is in agreement with a split face. This structure offers an improvement of 50% of extent of the brightness of the blue TFEL equipment of thio gallate. For example, when this structure uses calcium thio gallate equipment, it carries out 25fL generating in 1000Hz.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0014

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0014] A factor important for the stoichiometry of a thio gallate thin film is shown in drawing 6. When a sputtering target is manufactured using the sulfuration gallium of 5% of excessive amount, brightness exceeds 8fL(s) and, on the other hand, in the case of only 2% of excessive amount, is dark about 20%. A sputtering target is manufactured with the conventional method known by this contractor. The powder pressurized and sintered is manufactured and the spatter of the thin film is carried out on a substrate using the target which carried out in this way and was generated. The clear reason about the engine performance improved using the sulfuration gallium of an excessive amount is not known. However, it is able for a certain type of charge compensation existing or the sulfuration gallium of an excessive amount to offer the safe factor with which loss of the matter considered between target production processes is compensated, and to make the rate of a thio gallate compound proper. In strontium thio gallate, while the best approach is attained by the target which has the sulfuration gallium of 5% of the weight of an excessive amount, in calcium thio gallate, the excessive amount of the optimal sulfuration gallium is about 3 % of the weight. However, also in any, with a superfluous higher sulfuration gallium content, generally phase segregation occurs after annealing and the engine performance of a panel becomes inadequate.

---

[Translation done.]